



Consumer and
Corporate Affairs Canada

Consommation
et Corporations Canada.

540687(3)

(11) (A) No. 1 152 272

(45) ISSUED 830823

(52) CLASS 18-612

(51) INT. CL. ³ D01F 6/62

(19) (CA) **CANADIAN PATENT** (12)

(54) FILAMENTS OF HIGH TENSILE STRENGTH AND MODULUS

(72) Smith, Paul;
Lemstra, Pieter J.;
Pennings, Albertus J.,
Netherlands

(73) Granted to Stamicarbon B.V.
Netherlands

(21) APPLICATION No. 345,309

(22) FILED 800208

(30) PRIORITY DATE Netherlands (7900990) 790208

No. OF CLAIMS 5

Canada

DISTRIBUTED BY THE PATENT OFFICE, OTTAWA.
CCA-274 (11-82)

1152272

1

PROCESS FOR MAKING POLYMER FILAMENTS
WHICH HAVE A HIGH TENSILE STRENGTH
AND A HIGH MODULUS

BACKGROUND OF THE INVENTION

5 The present invention relates to polymer filaments which have a high tensile strength and a high modulus, and to a process for making such filaments.

10 Filaments are usually made by spinning linear polymers. A polymer is first made into a liquid such as a melt or a solution and is then spun forming a filament. Although other substances are capable of being spun the chain formation of the macromolecules is an important 15 consideration as side branches have an adverse effect on filament formation and mechanical properties. Therefore, the production of filaments in accordance with the process of the present invention is premised on the use of linear polymers although a limited degree of branching is 20 usually unavoidable and will have to be accepted.

25 The randomly oriented chains of molecules in this filament must next be oriented lengthwise in the filament which is accomplished by stretching.

30 Stretching of the filament results in orienting the chain macromolecules lengthwise which also increases the strength of the filaments. However, in many cases the strength of the stretched filaments is still far below the value that is theoretically expected. Many attempts have already been made at producing filaments with a tensile strength and a modulus



closer to what are theoretically possible. These attempts, of which a survey is given in publications by Juyn in Plastica 31 (1978) 262-270 and Bigg in Polymer Eng. Sci. 16 (1976) 725-734, have failed to yield satisfactory results. In a number of cases the modulus was improved sufficiently, but not the tensile strength. There was an additional drawback in that the filament formation was so slow that economic production would be impossible.

10

It has now been found that polymer filaments which have a high tensile strength and a high modulus can be made by stretching a polymer filament containing an appreciable amount of polymer solvent at a temperature between the swelling point and the melting point of the polymer. Preferably a spinnable solution is spun by any of the known methods, the resultant filament is cooled to below the solution temperature of the polymer, the temperature of the filament is then adjusted at a value between the swelling point of the polymer in the solvent and the melting point of the polymer, and the filament is then stretched.

According to one aspect of the present invention there is provided a process for making polymer filaments which have a high tensile strength and a high modulus comprising the steps of:

20

a) spinning a solution of a linear polymer, ranging from about 1% to about 5% by weight of polymer to solvent, through a spinning aperture to form a filament,

b) cooling said filament of step (a) to below the solution temperature of the polymer, either in a zone containing a gas without promoting the evaporation of the solvent or with a cooling liquid that does not dilute or extract the solvent in the filament,

c) bringing said filament to a temperature between the swelling point of the polymer in the solvent and the melting point of the polymer, and

' B

d) stretching the filament, that still contains at least 25% by weight of solvent relative to the polymer, at a stretching ratio of at least 5.

According to another aspect of the present invention there is provided a process for making polymer filaments which have a high tensile strength and a high modulus comprising the steps of:

a) spinning a solution of a linear polymer, ranging from about 1% to about 5% by weight of polymer to solvent, through a spinning aperture to form a filament,

10 b) cooling said filament of step (a) to below the solution temperature of the polymer to form a polymer gel filament either in a zone containing a gas without promoting the evaporation of the solvent or with a cooling liquid that does not dilute or extract the solvent in the filament,

c) adjusting the temperature of said polymer gel filament at a value between the swelling point of the polymer in the solvent and the melting point of the polymer,

d) stretching the filament, that still contains at least 25% by weight of solvent relative to the polymer, at a stretching ratio of at least 5, wherein there is at least a partial evaporation of the solvent, and

20 e) recovering a substantially solvent-free filament.

In the dry spinning process which is widely applied on a technical scale, a solution of a spinnable polymer is spun in a shaft through which air is blown to evaporate all or most of all of the solvent to form the filament. While the air is usually heated the temperature in the shaft is kept below the melting point of the polymer in order to increase the mechanical strength of the filament, which is very low as it exits the spinning aperture.

The mechanical strength can be further increased in the subsequent stretching step at temperatures below the melting point of the polymer.

5

DESCRIPTION OF THE INVENTION

According to the present invention, the evaporation of the solvent from the filament immediately after spinning is not promoted during the cooling phase. The filament can be cooled to 10 below the solution temperature, and particularly to below the swelling point of the polymer in the solvent by any suitable way, including for example, by passing the filament through a water bath, or through a shaft without any air or only 15 minimal amounts of air being blown through the shaft. Some evaporation of the solvent from the filament will often take place spontaneously and cannot be prevented. This is acceptable as long as the evaporation is not actively promoted and 20 the amount of solvent in the filament is not reduced to a low value, e.g., to less than 25% by weight of solvent relative to the polymer. Preferably the amount of solvent will not be less than equal amounts by weight of solvent and 25 polymer. If desired, the evaporation of the solvent may be reduced or suppressed by carrying out the spinning in an atmosphere containing solvent vapor.

In cooling to below the solution 30 temperature, in particular to below the swelling temperature of the polymer in the solvent, the polymer precipitates from the solution, and a gel is formed. A filament consisting of this polymer

gel has sufficient mechanical strength for further processing, for example, by means of the guides, rolls, and the like customarily used in spinning techniques. A filament of this kind is heated to
5 a temperature between the swelling point of the filament in the solvent and the melting point of the polymer, and is then stretched at that temperature. This can be effected by passing the filament into a zone containing a gaseous or
10 liquid medium kept at the required temperature. A tubular oven with air for the gaseous medium is very suitable, but it is also possible to use a liquid bath or any other suitable device. A gaseous medium is easier to handle, and is
15 therefore preferable.

When the filament is being stretched in a gaseous medium, solvent evaporation will occur. If a liquid medium is used, there will be dissolution of the solvent in the liquid.
20 Preferably, the evaporation is promoted by suitable means such as removal of the solvent vapor, by for instance leading a gas or air current past the filament in the stretching zone. At least part of the solvent should be
25 evaporated, but preferably at least the greater part of the solvent is evaporated, so that by the end of the stretching zone there will be at most only a small amount, e.g., not more than a few percent, calculated on a solid-substance basis of
30 solvent contained in the filament. The filament which is eventually obtained ^{should preferably} ~~must~~ be free of solvent, and it is advantageous to apply such conditions that it is free, or virtually free, of solvent by the time it exits from the stretching
35 zone.

B

Surprisingly, the process in accordance with the present invention can produce filaments that are considerably stronger, i.e. are filaments with considerably higher tensile strength and higher modulus than filaments of the same material made by any of the usual dry spinning processes. By means of the methods described in the above-mentioned publications by Juyn and Bigg filaments of higher modulus have been obtained, but the tensile strength is still unacceptable. Moreover, the productivity of these methods is low.

The process in accordance with the present invention differs from the usual dry spinning processes in that a filament containing an appreciable amount of solvent is stretched with removal of solvent at a temperature at which the spinnable material will at least swell in the solvent, whereas in the usually applied spinning processes solvent free filaments are subjected to stretching.

One requirement of dry spinning is that the linear polymer be soluble in a suitable solvent. For any given soluble polymer a number of different solvents are available. A suitable solvent is one with a boiling point not too high so that it will not be difficult for the solvent to be evaporated from the filament, and not too low so that it is not too volatile and thus hinder filament formation because of rapid evaporation. Also, if it is too volatile, it may have to be processed under pressure to prevent rapid evaporation.

Dissolution of a polymer in a suitable solvent involves swelling. While the solvent is being absorbed and the volume increases, a swollen gel is formed, which, however, because of its consistency and stability of shape is still regarded as a kind of solid substance. It is generally assumed that the polymer is composed of ordered or crystalline areas and less ordered or amorphous areas. The ordered areas are believed to act as anchoring points and thus lend stability of shape to the gel. The formation of the gel and the dissolution are time dependent. A given polymer can be dissolved in a given solvent only above a given temeprature. Below this solution temperature only swelling takes place, and according as the temperature is lowered, the swelling becomes less, until at a certain temperature the swelling will be negligible. The swelling point or swelling temperature is considered to be that temperature at which a distinct increase in volume and a distinct absorption of solvent in an amount of about 5 to 10% of the polymer weight occur. A simple rule of thumb is that the swelling temperature above which the stretching is to be effected is the temperature at which 10% of solvent is unquestionably absorbed into the swelling polymer.

In dry spinning processes usually 5-30% wt. solutions are used for technical and economic reasons. Such solutions are also suitable for the process of the present invention, although generally solutions of lower concentration may be used. Solutions in the range of about 1 to 5% by

weight of polymer to solvent can be advantageously used while still lower concentrations can be used at times but these do not present advantages and are economically disadvantageous.

5 Suitable stretching ratios can be easily determined by experiment. Tensile strength and modulus of the filaments are, within certain limits, about proportional to the stretching ratio. Accordingly as the filaments are to be
10 stronger, a greater stretching ratio will have to be selected.

15 The stretching ratio is at least 5, by preference at least 10, and more in particular at least 20. High stretching ratios such as 30 to 40 and even higher can be applied without objection, and will result in filaments whose tensile strength and modulus are appreciably higher than those of filaments made by the usual dry spinning processes.

20 In dry spinning processes the diameters of the spinning apertures in the spinning nozzles are usually small. In general, these diameters range from about 0.02 mm to about 1.0 mm. When small spinning apertures of less than about 0.2 mm
25 are used, the spinning process is highly sensitive to the presence of impurities in the spinning solution. Therefore the spinning solution should be carefully freed and kept free of solid impurities. In most cases, filters are placed on
30 the spinning nozzles, but regardless the spinning nozzles need to be cleaned after a short time, and blockage still occurs frequently. One significant advantage of the process of the present invention is that larger spinning apertures can be used.
35 Spinning apertures of for example about 0.5 mm to

2.0 mm or larger can be used because considerably higher stretching ratios can be applied and, additionally, generally lower polymer concentrations in the spinning solution are used.

5 The process of the present invention has a wider application and can be used in general for any materials that can be dry spun to filaments.

10 Polymers that can be spun by the process according to the present invention are, for instance, polyolefins such as polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene copolymers, polyoxymethylene, polyethylene oxide; polyamides, such as the various types of nylon; polyesters, such as polyethyleneterephthalate, polyacrylonitrile; vinyl polymers such as polyvinyl-alcohol, polyvinylidenefluoride.

15 Polyolefins such as polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene copolymers and higher polyolefins can without objection be dissolved in hydrocarbons such as saturated aliphatic and cyclic hydrocarbons as well as aromatic hydrocarbons, or mixtures thereof such as mineral oil fractions. Very suitable are aliphatic or cyclic hydrocarbons such as nonane, decane, undecane, dodecane, tetralin, decalin, etc., or mineral oil fractions corresponding in boiling range. Polyethylene or polypropylene is preferably dissolved in decalin or dodecane. The present method is particularly suitable for the preparation of filaments of polyolefins, preferably polyethylene.

20 It is also possible to make filaments of solutions of two or more polymers in a common solvent by the present process. For this purpose the polymers need not be miscible with each

other. For instance, it is possible to dissolve together in decalin or dodecane polyethylene and polypropylene whose melts are immiscible, and to spin the solutions thus obtained.

The filaments according to the invention can be used for many purposes. They can be applied as reinforcement in many kinds of materials for which reinforcement with fibers or filaments is known, such as tire yarns, and for all possible applications in which low weight combined with high strength is a desirable feature.

10 The invention will be further described with reference to the accompanying drawings showing by way of example a preferred embodiment of the invention in which:

Figure 1 is a diagram showing the process for making polymer filaments according to the invention, wherein

- A refers to the polymer solution
- B refers to a cooling bath
- C refers to a wet filament
- D refers to a feed reel
- E refers to an oven
- F refers to a stretching reel

20 Figure 2 is a diagram showing the dependency of the tensile strength (a) in GPa versus the stretching ratio (b).

Figure 3 is a diagram showing the dependency of the modulus (b) in GPa versus the stretching ratio (b).

The invention will be elucidated by means of the following examples, without being restricted thereby.

EXAMPLESExample 1

A polyethylene of high molecular weight, with $\bar{M}_w \approx 1.5 \times 10^6$, was dissolved in decalin at 145°C to form a 2% wt. solution. This solution was spun through a spinning nozzle with a spinning aperature of 0.5 mm dia., at 130°C. The filament was passed into a water bath kept at room temperature, where it was cooled. The cooled, 0.7 mm thick filament, which was gel-like in appearance and still contained about 98% solvent, was next passed through a tubular oven heated at 120°C, and stretched, with the use of various stretching ratios. This process is shown in diagram in Figure 1.

10 Figures 2 and 3 show, respectively, the tensile strength and the modulus plotted against the stretching ratio. A modulus of more than 60

GPa and tensile strength of almost 3 can be attained using the process of the present invention whereas the modulus of polyethylene filaments made in the conventional way is 2-3 GPa,
 5 and the tensile strength about 0.1 GPa.

The values of modulus and tensile strength of polyethylene filaments made with different stretching ratios as plotted in Figures 2 and 3 are given in Table 1.

10 Polyethylene filaments having a tensile strength of over 1.2 GPa can easily be produced by means of the present process.

Table 1

Expt.	Stretching ratio	Modulus, GPa	Tensile strength GPa
15	1	2.4	0.09
	2	5.4	0.27
	3	17.0	0.73
	4	17.6	0.81
20	5	23.9	1.32
	6	37.5	1.65
	7	40.9	1.72
	8	41.0	1.72
	9	43.1	2.11
25	10	69.0	2.90
	11	90.2	3.02

Example 2

In accordance with the process described in Example 1, a 2% wt. solution of a mixture of equal parts of high-molecular-weight polyethylene,
 30 with $M_w \approx 1.5 \times 10^6$, and a high-molecular-weight

polypropylene, with $\bar{M}_w = 3.0 \times 10^6$, was spun at 140°C and stretched at 130°C, using a stretching ratio of 20. The filaments had a tensile strength of 1.5 GPa.

5 Example 3

In accordance with the process described in Example 1, a 2% wt. solution of isotactic polypropylene, with $\bar{M}_w = 3.0 \times 10^6$, was spun at 140°C and stretched at 130°C, using a stretching 10 ratio of 20. The tensile strength of the resulting filaments was 1 GPa.

THE EMBODIMENTS OF THE INVENTION IN WHICH AN EXCLUSIVE PROPERTY OR PRIVILEGE IS CLAIMED ARE DEFINED AS FOLLOWS:

1. A process for making polymer filaments which have a high tensile strength and a high modulus comprising the steps of:

a) spinning a solution of a linear polymer, ranging from about 1% to about 5% by weight of polymer to solvent, through a spinning aperture to form a filament,

b) cooling said filament of step (a) to below the solution temperature of the polymer, either in a zone containing a gas without promoting the evaporation of the solvent or with a cooling liquid that does not dilute or extract the solvent in the filament

c) bringing said filament to a temperature between the swelling point of the polymer in the solvent and the melting point of the polymer, and

d) stretching the filament, that still contains at least 25% by weight of solvent relative to the polymer, at a stretching ratio of at least 5.

2. A process for making polymer filaments which have a high tensile strength and a high modulus comprising the steps of:

a) spinning a solution of a linear polymer, ranging from about 1% to about 5% by weight of polymer to solvent, through a spinning aperture to form a filament,

b) cooling said filament of step (a) to below the solution temperature of the polymer to form a polymer gel filament either in a zone containing a gas without promoting the evaporation of the solvent or with a cooling liquid that does not dilute or extract the solvent in the filament

c) adjusting the temperature of said polymer gel filament at a value between the swelling point of the polymer in the solvent and the

melting point of the polymer,

d) stretching the filament, that still contains at least 25% by weight of solvent relative to the polymer, at a stretching ratio of at least 5, wherein there is at least a partial evaporation of the solvent, and
e) recovering a substantially solvent-free filament.

3. The process of claim 1 or 2 wherein the spun filament is cooled below the swelling point and then stretched at a temperature between the swelling point and the melting temperature.

4. The process of claim 1 or 2 wherein a filament containing at least about an equal amount by weight of solvent relative to the polymer is stretched.

5. The process of claim 1 or 2 wherein the stretching ratio is at least 10.

FETHERSTONHAUGH & CO.
OTTAWA, CANADA

PATENT AGENTS

*

B*

PROCESS FOR MAKING POLYMER FILAMENTS
WHICH HAVE A HIGH TENSILE STRENGTH
AND A HIGH MODULUS

ABSTRACT

A process for making polymer filaments which have a high tensile strength and a high modulus by stretching a polymer filament which contains an appreciable amount of polymer solvent at a temperature between the swelling point and the melting point of the polymer.

1152272

3-1

BEST AVAILABLE COPY

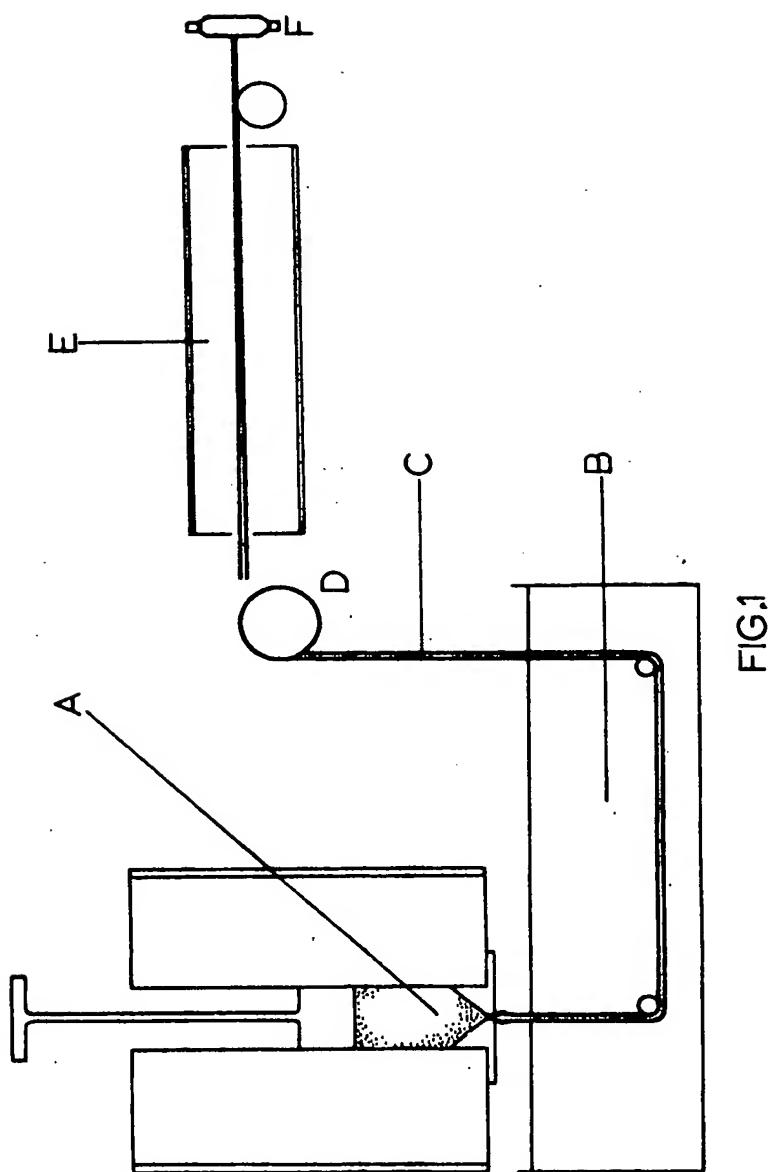


FIG. 1

Patent Agents
Fetherstonhaugh Co.

1152272

3-2

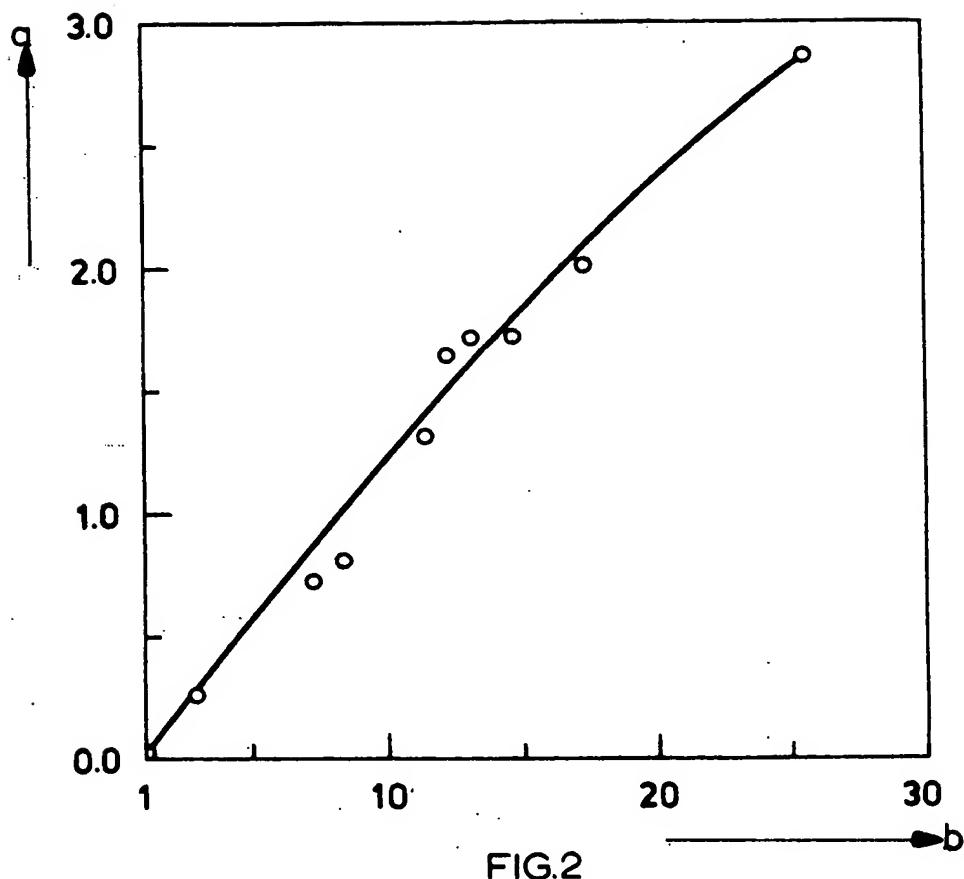


FIG.2

Patent Agents
Tetherstonhaugh Co.

1152272

3-3

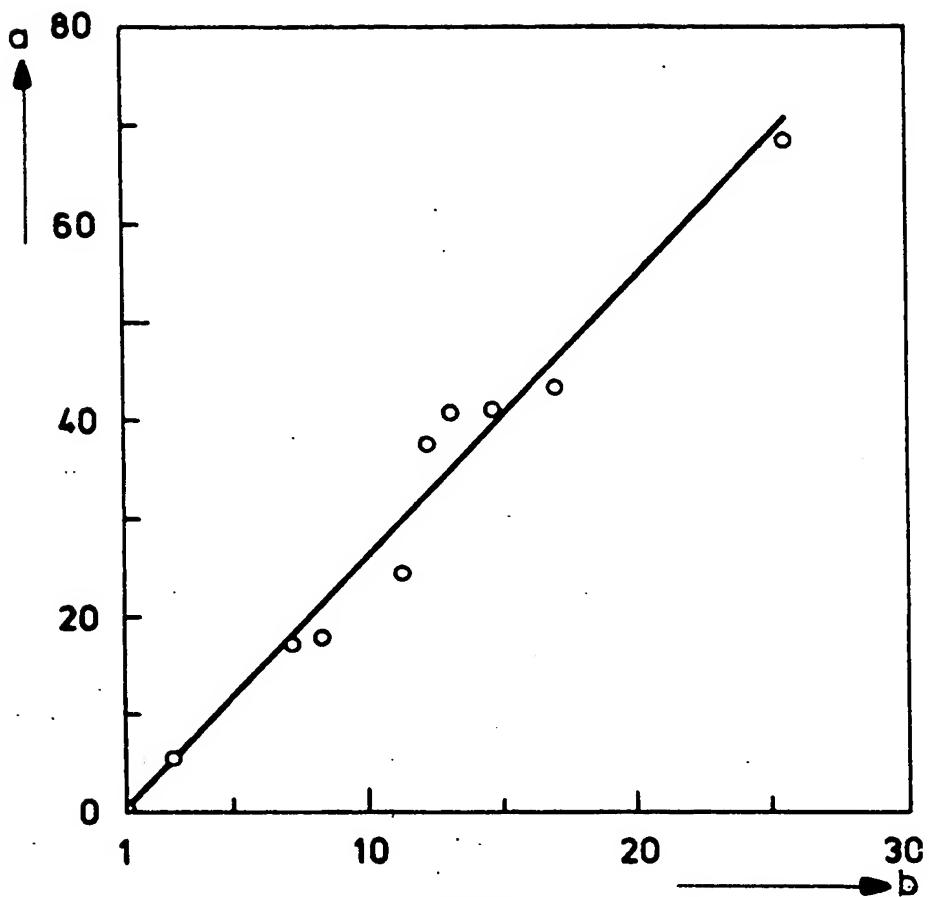


FIG.3

Patent Agents
Teekesomhaugh Co.

⑫ 特許公報 (B2)

昭60-47922

⑬ Int.Cl.⁴D 01 F 6/04
D 01 D 5/06

識別記号

庁内整理番号

6791-4L

⑭ 公告 昭和60年(1985)10月24日

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 引張り強さと弾性率が共に大きいポリオレフィンフィラメント及びその製造方法

⑯ 特願 昭55-14245

⑯ 公開 昭55-107506

⑰ 出願 昭55(1980)2月7日

⑯ 昭55(1980)8月18日

優先権主張 ⑯ 1979年2月8日 ⑯ オランダ(NL) ⑯ 7900990

⑰ 発明者 ポール・スマス オランダ国6135イー・ビー・シッタード・リイネストラート16

⑰ 発明者 ピーター・ヤン・レム オランダ国6444テー・エツクス・ブランサム・ウォルカンストラート3

⑰ 発明者 アルバータス・ヨハネス・ペニングス オランダ国9331ビー・イー・ノーゲ・エツテンラーン3

⑯ 出願人 スタミカーボンビ オランダ国ゲリーン(番地なし)
ー・ベー。

⑯ 代理人 弁理士 青山 葦 外2名
審査官 宮本 晴 視

⑯ 参考文献 特開 昭48-33124 (JP, A) 特公 昭37-10864 (JP, B1)

特公 昭37-9765 (JP, B1) 特公 昭40-20486 (JP, B1)

1

2

⑰ 特許請求の範囲

1 濃度1~30重量%の加熱ポリオレフィン溶液を溶液紡糸して溶液状態のフィラメントをえ、直ちに該溶液状フィラメントを、積極的には溶媒の除去を行わずに、溶解温度以下に冷却することによつてゲルフィラメントとし、得られたポリオレフィンゲルからなるゲルフィラメントを延伸するにあたつて該ゲルフィラメントが該ポリオレフィンに対して少なくとも25重量%の溶媒を含んだ条件下に、少なくとも10以上の延伸比で延伸することを特徴とする引張り強さと弾性率が共に大きい延伸されたポリオレフィンフィラメントを製造する方法。

2 ゲルフィラメントの延伸をポリオレフィンの膨潤点と融点との間の温度で行う前記第1項の方法。

3 延伸を20倍以上の延伸比で行う前記第1項または第2項の方法。

4 延伸を30倍以上の延伸比で行う前記第1項、

第2項または第3項の方法。

5 ポリマー濃度1~5重量%のポリオレフィン溶液をゲルフィラメントに紡糸する前記第1項の方法。

6 溶液紡糸直後の溶液状フィラメントを溶媒の除去を積極的に促進させずに溶解温度以下に冷却してゲルフィラメントを形成させる前記第1項の方法。

7 ポリオレフィンが高分子量ポリエチレンである前記第1項の方法。

発明の詳細な説明

本発明は引張強さと弾性率が共に大きいポリオレフィンフィラメント、そして可紡性材料の溶液を紡糸することによつてこのようなポリオレフィンフィラメントを製造する方法に関する。

フィラメントは線状ポリマーを紡糸することによつて作られる。この方法ではポリマーを液状(溶融状、溶液状)にしてから紡糸する。このようにして得られたフィラメントは分子鎖がランダ

ムに配向しているため、次に長さ方向に延伸しなければならない。他の物質も紡糸できるけれども、フィラメントに紡糸できるという点からみれば鎖状巨大分子が重要である。側鎖はフィラメントの形成や機械的特性に悪影響をもつ。従つて、フィラメントの製造の基礎は可能な限り線状に近いポリマーを使用することにある。ただし、ほとんどの場合小さな程度の枝分れは避けがたいものであるが、これは実際には許容できる。

フィラメントを延伸すると、鎖状巨大分子が長さ方向に配向し、フィラメントの強度が増すが、得られる強度はほとんどの場合理論的に期待できる値よりはるかに小さい。既に、理論的に可能な値に近い引張強さや、弾性率をもつフィラメントを得るために数多くの提案がなされてきた。これら提案はPlastica 31 (1978) 262-270やPolymer Eng.Sci. 16 (1976) 725-734などの雑誌に要約されて発表されているが、いずれも結果は満足できるものではない。弾性率ならば十分に改良できるが、引張強さはそうでない事例が多く、さらにフィラメントの生成が非常に緩慢なので、経済的な製造は見込めない。

ところが、ポリマー用溶剤を相当量含むポリマーフィラメントを膨潤点と融点との間にある温度で延伸すると、引張強さと弾性率が共に大きいポリマーフィラメントが得られることを今回見出した。この場合に、常法で可紡性溶液を紡糸し、生成したフィラメントを溶解温度以下に冷却してから、溶媒中にあるポリマーの膨潤点とポリマーの融点との間にある温度にフィラメントを加熱した後、延伸するのが好ましい。

一般に工業的規模で適用され、乾式紡糸と呼ばれている方法では、可紡性ポリマーの溶液をシャフトで紡糸し、このシャフトに通常は高温の空気を吹き付けてフィラメントから溶剤をほとんどすべて蒸発させる。シャフト内の温度がポリマーの融点以下であるため、溶剤が蒸発したときにポリマーが析出する。これにより紡糸口の出口では依然としてかなり低いフィラメントの機械的強度が大きくなる。この強度はポリマーの融点以下の温度で延伸操作すると、さらに大きくなる。

本発明によれば、ポリオレフイン溶液1の紡糸直後に行なうフィラメントからの溶剤の蒸発は冷却時に促進されない。フィラメントは適当な方法

で、冷却液2、(例えば水浴)に通すか、あるいは空気がほとんど全く吹き付けられていないシャフトに通すことによつて溶剤中のポリマーの溶解温度以下、特にポリマーの膨潤点以下に冷却できる。溶剤がフィラメントから自然に若干量蒸発することがあるが、これは避けることができない。これは蒸発を積極的に促進させず、従つてフィラメントの限り、何ら問題を引き起さない。所望ならば、溶剤蒸気を含むふん囲気で紡糸を行なうことによつて溶剤の蒸発を抑えたり、抑制することができる。

溶剤中のポリマーの溶解温度以下、特にポリマーの膨潤点以下に冷却すると、紡糸液からポリマーが析出し、そしてゲルが生成する。このポリマーゲルからなるフィラメント(ゲルフィラメントともいう)は紡糸によく使用されているガイド、ロール4, 6などによつてさらに加工処理するのに必要な機械的強度を十分に持ち合わせている。この種のフィラメントは溶剤中のフィラメントの膨潤点とポリマーの融点との間にある温度に加熱すれば、その温度で延伸できる。これは所要温度に保持したガス状か液状の媒体を含む領域にフィラメントを通すと実施できる。ガス状媒体として空気を使用する管状オープン5が好適であるが、勿論液体浴あるいは他の適当な装置も使用できる。ガス状媒体は取扱い易いので好ましい。

フィラメントを延伸している間に、溶剤が蒸発する。溶状媒体を使用する場合には、溶剤がこの媒体に溶解する。蒸発は例えば延伸域のフィラメントにガスか空気の流れを導びくなどして溶剤蒸気を除去するなどの適当な手段によつて促進するのが好ましい。溶剤はその少なくとも一部を蒸発しなければならないが、少なくとも溶剤の大部分を蒸発するのが好ましい。というのは、延伸域の出口端におけるフィラメントの溶剤含率はきわめて小さな値、例えば固形分に対して数%程度でなければならないからである。この最終段階で得られるフィラメントには溶剤が残らないようにしなければならない。従つて、延伸域内で既に溶剤が全くかほとんどない条件を設定するのが有利である。

本発明方法によれば驚くべきことに、公知乾式紡糸法のいかなるものによつても得ることができないきわめてきな強度をもつ、即ち引張強さ及び

弾性率がきわめて大きいフィラメントを得ることが可能になる。前述した文献に記載されている方法によつても弾性率の大きいフィラメントが得られることは認めるが、この方法では引張強さに関して大きな問題が残る。また、この方法は生産率が低い。

本発明の方法と公知乾式紡糸法の相違点は前者では可紡性材料がこれの溶剤中で少なくとも膨潤する温度で該溶剤を相当量含むフィラメントを溶剤を除去しながら延伸するが、一方後者では溶剤を含んでいないフィラメントを延伸する点にある。

また乾式紡糸では線状ポリマーが適当な溶剤に可溶であることがひとつの要件である。可溶性ポリマーに対して使用できる溶剤は多数知られている。当業者ならば何ら困難を感じることなしに、沸点がフィラメントからの溶剤の蒸発をむずかしくする程高くないと同時に、溶剤の揮発を促進させると共に急激な蒸発によりフィラメントの生成を妨害する程低くない溶剤を選択できるはずである。また、溶剤はこのようなことが起きない圧力下で使用しなければならない。

ポリマーを適当な溶剤に溶解すると膨潤が生じる。溶剤を吸収して容積が増すと、かなり膨潤したゲルが形成する。しかし、このゲルはそのコンシスティンシーならびに形状安定性からみて一種の固体物質とみなすできべある。そして、このポリマーは一般に配向した部分（結晶性部分）とそれ程配向していない部分（無定形部分）からなると考えられる。配向した部分が係留点（anchoring points）として挙動してゲルに形状安定性を付与するものだと考えられる。ゲルの形成と溶解は時間に依存する。所与のポリマーは所与の温度以上でのみ所与の溶剤に溶解させることができる。この溶解温度以下では膨潤はわずかしか起こらず、そして温度が低くなるにつれて、膨潤が小さくなり、所定の点にいたると膨潤は無視できる程度になる。膨潤点すなわち膨潤温度とは溶積が著しく増加すると共に、溶剤の吸収が著しくなる（ポリマー重量の5～10%）温度を意味するものである。また別な言葉でいえば、膨潤温度（これより高い温度で延伸を行なう）とは10%の溶剤が疑いなく膨潤ポリマーに吸収される温度を意味するものである。

通常使用されている乾式紡糸法では、技術上及び経済上の理由から5～30重量%の溶液が使用される。このような溶液も本発明に使用できるが、濃度がより低い溶液を使用するのが一般的である。1～5重量%の溶液を使用するのが有利である。これよりさらに低い濃度も適用できるが、これといって有利ではないし、また経済的にみれば不利である。

適当な延伸比は実験により簡単に決定できる。

10 所定の、範囲内ではフィラメントの引張強さ及び弾性率はほぼ延伸比に比例する。フィラメントの強度を大きくする場合には、延伸比を大きくする必要がある。

延伸比の最小値は5であるが、好適な最小値は15 10で、より好適な最小値は20である。30～40かこれ以上の延伸比も支障なく適用でき、この場合に得られるフィラメントの引張強さ及び弾性率は従来法によつて得たフィラメントのそれよりもかなり大きい。

20 公知乾式紡糸法では紡糸口金の紡糸口の直径は通常小さい。一般に直径は0.02～1.0mmである。小さい径（0.2mm以下）の紡糸口を使用する場合には、特に紡糸過程自体が紡糸液に存在する不純物に影響を受けやすい。従つて、固形不純物を注意深く取除いて、きれいな状態にしておかなければならぬ。多くの場合、フィルタを紡糸口金に設けている。にもかかわらず、目詰りがたびたび起きるので、短時間毎に紡糸口金をきれいにする必要がある。ところが、本発明方法ではかなり大きい延伸比を適用できる上に、紡糸液のポリマー濃度を一般に低くできるので、0.2mm以上の例えば0.5～2.0mmかそれ以上の紡糸口を使用できる。

25 本発明は所定ポリマーの強靭なフィラメントの製造に限定されるものではなく、乾式紡糸により30 フィラメントにできる材料にも適用できるものである。

35 本発明方法で紡糸できるポリマーには例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／プロピレン共重合体、ポリオキシメチレン、ポリエチレンオキシドなどのポリオレフィンが好適である。

40 ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／プロピレン共重合体などのポリオレフィン及び高級ポリオレフィンか支障なく飽和脂肪族及び環式炭化水素や芳香族炭化水素あるいはこれらの混合物

例えば鉱油留分に溶解させることができる。好適なのはノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラリンなどの脂肪族か環式炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分である。ポリエチレンやポリプロピレンはデカンやドデカンに溶解するのが好ましい。本発明の方法はポリオレフイン好ましくはポリエチレン特に高分子量ポリエチレンのフィラメントのフィラメントの製造に、適するものである。

本発明によればまた共通な溶剤に溶解させた種類以上のポリマー溶液からフィラメントを作ることも可能である。この場合、使用ポリマーは相互に混和性を示すものである必要はない。例えば、融成物が非混和性であるポリエチレンとポリプロピレンと一緒にデカリンかドデカンに溶解させて、得られた溶液を紡糸することも可能である。

本発明によつて得たフィラメントは多くの用途に使用できる。本発明のフィラメントは繊維やフィラメントを補強材として使用する種々な材料の補強材として、そしてタイヤ用糸として適用できると共に、軽量ではあるが強度の大きいことが望ましい特徴になる考えられるすべての用途に適用できる。以上のはかにも用途が考えられることはいうまでもない。

本発明を以下実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

高分子量 ($M_w = 1.5 \times 10^6$) のポリエチレンを 145°Cでデカリンに溶解して 2重量%の溶液を作つた。130°Cで紡糸口径 0.5mm の紡糸口金を用いてこの溶液を紡糸した。室温に保持した水浴にフィラメントを通してこれを冷却した。外見がゲル状で、依然として 98%の溶剤を含んでいた太さ 0.7mm の冷却されたフィラメントを次に 120°Cに加熱した管状オープンに通し、そして種々な延伸比で延伸した。

この実施態様は第 1 図に図式的に示してある。

第 2 図及び第 3 図はそれぞれ延伸比と引張強さ及び弾性率との関係を示すグラフである。弾性率は 60GPa 以上で、引張強さはほぼ 3GPa であるが、公知方法で得たポリエチレンフィラメントの弾性率は 2 ~ 3GPa で、その引張強さは約 0.1GPa

であつた。第 2 図及び第 3 図のグラフに示した異なる延伸比とフィラメントの弾性率及び引張強さとの関係を表 1 にまとめる。

引張強さが 1.2GPa 以上のポリエチレンフィラメントは本発明によつて容易に作ることができる。

表 1

実験番号	延伸比	弾性率 GPa	引張強さ GPa
1	1	9.4	0.09
2	3	5.4	0.27
3	7	17.0	0.73
4	8	17.6	0.81
5	11	23.9	1.32
6	12	37.5	1.65
7	13	40.9	1.72
8	15	41.0	1.72
9	17	43.1	2.11
10	25	69.0	2.90
11	32	90.2	3.02

実施例 2

実施例 1 の方法に従つて、高分子量ポリエチレン ($M_w = 1.5 \times 10^6$) と高分子量ポリプロピレン ($M_w = 3.0 \times 10^6$) との等量からなる混合物の 2 重量% 溶液を 140°Cで紡糸し、そして温度 130°C、延伸比 20、で延伸した。フィラメントは引張強さが 1.5GPa であつた。

実施例 3

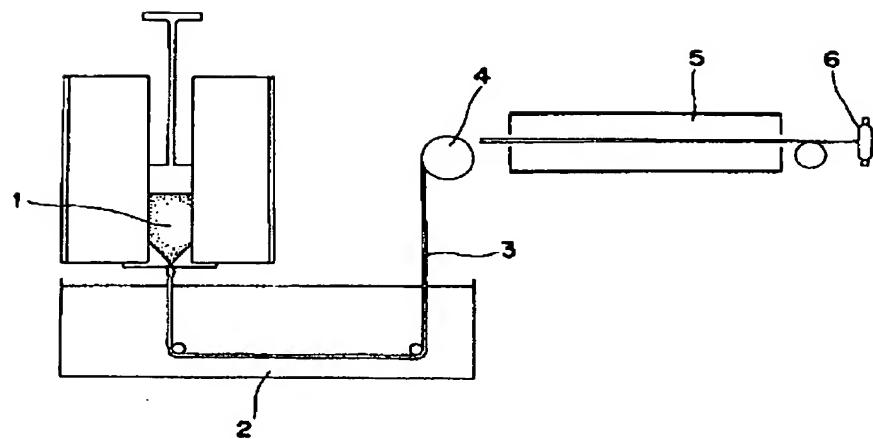
実施例 1 に従つて、アイソタクチックポリプロピレン ($M_w = 3.0 \times 10^6$) の 2 重量% 溶液を 140°Cで紡糸し、そして温度 130°C、延伸比 20 で延伸した。生成フィラメントは引張強さが 1GPa であつた。

図面の簡単な説明

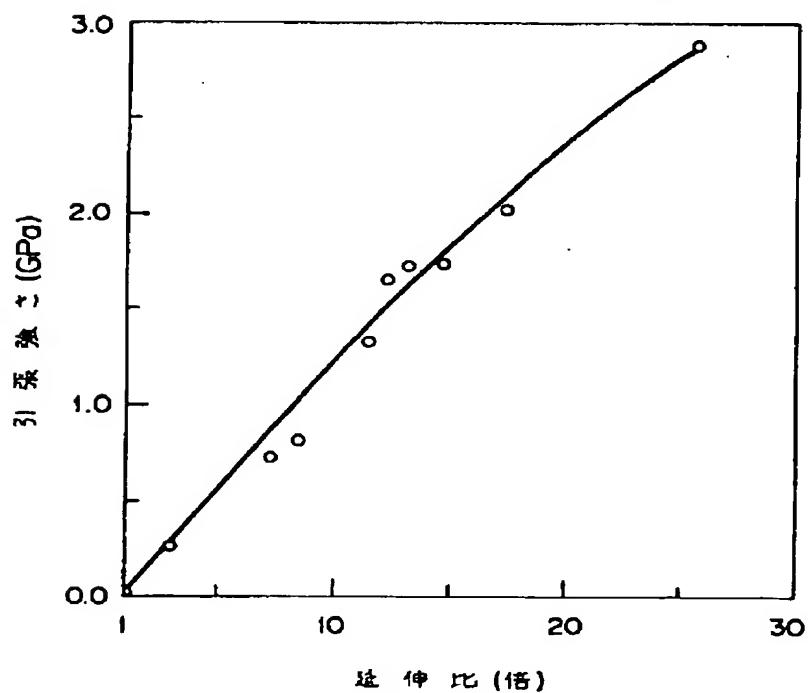
第 1 図は本発明方法の実施態様を図式的に説明する図であり、第 2 図は延伸比とフィラメントの引張強さとの関係を示すグラフであり、そして第 3 図は延伸比とフィラメントの弾性率との関係を示すグラフである。

図中の符号は次のとおりである。1 … ポリマー溶液、2 … 冷却液、3 … ポリマーゲル、4 … ロール、5 … オープン、6 … ロール。

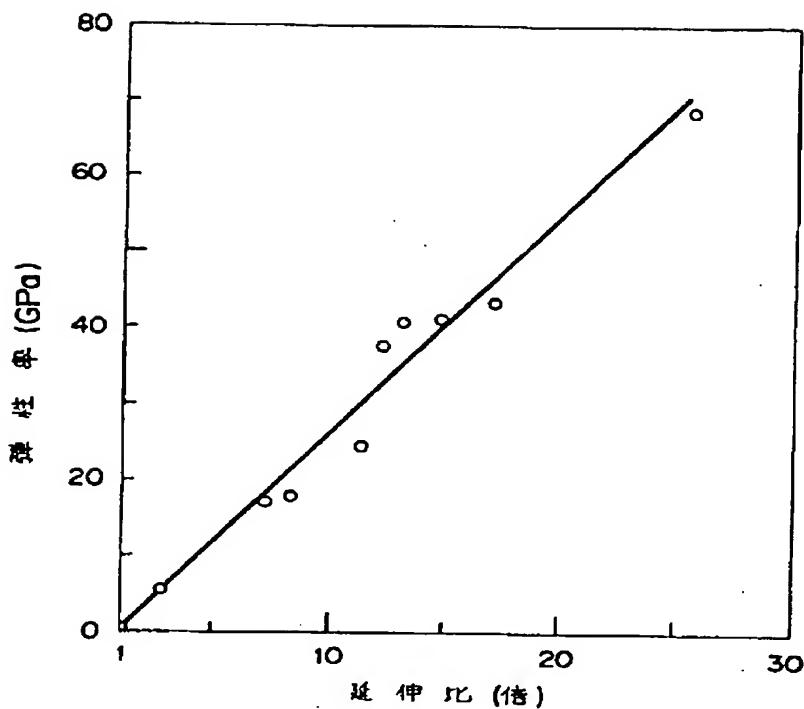
第1図



第2図



第3図



昭 63. 9. 13 発行

以上の効果は後記の実施例2、比較例3のバルブ濃度の比較において30%で一応のピークに達していることから明らかである。」と補正する。

4 第5欄15行「2.0%及び3.0%」を「2.0% < / > 及び3.0% < / >」と補正する。

5 第3、4頁の表中「アルカリ濃度(%)」を「アルカリ濃度< / >」と補正する。

昭和55年特許願第150137号(特公昭61-58584号、昭61.12.12発行の特許公報3(5)-38[272]号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.⁴
D 05 C 5/04
D 05 B 19/00

特許第1449107号
識別記号 庁内整理番号
6557-4L
7633-4L

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 オンセットされたプログラムに従つて刺繡を自動的に行なう自動刺繡機において、刺繡の実行中に糸切れが発生したとき、同一の検出器による糸切れの検出をn回(但し $n \geq 1$)繰り返し行ない、その各回共糸切れを検出したときだけ糸切れと判断する糸切れ検出手段と、その糸切れの検出に応じて無条件に刺繡の位置をmステップ(但し $m \geq n$)だけ戻す手段とを有することを特徴とする自動刺繡機。」と補正する。

昭和55年特許願第14245号(特公昭60-47922号、昭60.10.24発行の特許公報3(5)-38[227]号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.⁴
D 01 F 6/04
D 01 D 5/06

特許第1447082号
識別記号 庁内整理番号
6791-4L
8521-4L

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 濃度1~30重量%の加熱した分子量60万以上のポリオレフィン溶液を溶液紡糸して溶液状態のフィラメントを得、直ちに該溶液状フィラメントを、積極的には溶媒の除去を行わずに、溶解温度以下に冷却することによってゲルフィラメントとし、得られたポリオレフィンゲルからなるゲルフィラメントを延伸するにあたつて該ゲルフィラメントが該ポリオレフィンに対して少なくとも25重量%の溶媒を含んだ条件下に延伸を開始し、延伸の最終段階で少なくとも大部分の溶媒がなくなるように溶媒を除去しながら、全延伸倍率が少なくとも1.1以上の延伸比で延伸して引張り強さ1.32GPa以上、弾性率23.9GPa以上のフィラメントを得ることを特徴とする引張り強さと弾性率が共に大きい延伸されたポリオレフィンフィラメントを製造する方法。

2 ゲルフィラメントの延伸をポリオレフィンの膨潤点と融点との間の温度で行う前記1項の方法。

3 延伸を20倍以上の延伸比で行う前記第1項または第2項の方法。

4 延伸を30倍以上の延伸比で行う前記第1項、第2項または第3項の方法。

5 ポリマー濃度1~5重量%のポリオレフィン溶液を紡糸し、冷却してゲルフィラメントにする前記第1項の方法。

6 ポリオレフィンが分子量60万以上のポリエチレンである前記第1項の方法。」と補正する。

2 第7欄6行「本発明の方法は」の次に「分子量約600,000以上の高分子量ポリオレフィン、」
を挿入する。

昭和57年特許願第134328号(特公昭62-8539号、昭62.2.23発行の特許公報3
(5)-7〔280〕号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載
する。

特許第1445855号
Int. Cl.⁴
D 03 D 47/39 識別記号 廈内整理番号
8723-4L

記

- 1 「発明の名称」の項を「袋織の花巣におけるい草抜け防止方法」と補正する。
- 2 「特許請求の範囲」の項を「1 花巣織機の正面に掛け廻した多数の縦糸をツム杆でもつて前後方向へ誘導すると共に各縦糸の前面に接合と離解作動をなすい草枠で形成されるい草入れのための開口へ縦糸の前後作動並びにい草枠の接合離解作動とタイミングを合せて織機の1方側に設けたい草分け器及び送りローラーより無着色い草と着色い草とを交互に送り出すと共に各い草の送り込みごとにオサ杆でもつてい草を下方へ押し下げ、1方側より無着色い草と着色い草とを交互に計4本を送り出して各々のい草をオサ杆で下方へ押し下げした後に織機の他方側に設けたい草分け器及び送りローラーより同様にい草入れのための開口へ縦糸の前後作動並びにい草枠の接合離解作動とタイミングを合せて無着色い草と着色い草とを交互に送り出して各い草の送り込みごとにオサ杆でもつてい草を下方へ押し下げ、無着色い草と着色い草との計4本を送り出した後に再び織機の1方側よりい草を送り出し、縦糸の下方位置へ交互に押し下げられた無着色い草と着色い草との各2本、計4本を側面視C型状に作動して縦糸と係合した地締め杆で地締めしながら花巣を袋織りする工程において、オサ杆に設けたイ草感知器で縦糸内へ順次送り込まれるい草を感知し、任意の1本のい草の縦糸への送り出しが不発となつた場合には、イ草感知器で不発を感じし、織機を停止させることなく、い草分け器を一定時間停止させて、い草の送り出しを一時停止させて織成作動を継続することを特徴とする袋織の花巣におけるい草抜け防止方法。」と補正する。
- 3 第3欄25~27行「後続の……ことにより、」を「い草分け器を停止させて、い草の送り出しを一定時間停止させて、織成作動を継続させることにより」と補正する。
- 4 第3欄35~40行「花巣織機……送り出し、」を「い草分け器2,2に隣接してい草進行方向に配設した送りローラーRによつて、花巣織機1の正面部に設けたい草枠4の背面のい草誘導路並びに前後方向へ張り出しされた縦糸の開口内へ、1方側のい草分け器2から送りローラーRにきたい草を送り出すものであり、その際、無着色い草と着色い草とを縦糸の前後作動並びにい草枠の接合離解作動とタイミングを合わせて交互に送り出し、」と補正する。
- 5 第4欄3~4行「次に……送り出し、」を「次に織機の他方側に配設したい草分け器2と送りローラーRより無着色い草と着色い草とを交互に送り出し」と補正する。
- 6 第4欄14~17行「い草送り出し……させながら」を「い草分け器2,2を一定時間停止させてい草の送り出しを一時停止させて」と補正する。
- 7 第5欄22~29行「本発明……停止させ、」を「本発明においては、無着色い草A-3が不発になつたことをオサ杆5に設けたい草感知器7が感知し、後続する着色い草B-4、次に左側より送り込まれる無着色い草A-5、着色い草B-6の送り込みを、い草分け器2,2の一定時間の停止によつて停止させ、」と補正する。
- 8 第4頁「第1図」を「

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.